

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54112987 A**

(43) Date of publication of application: **04.09.79**

(51) Int. Cl

C08F220/18

(21) Application number: **53019514**

(22) Date of filing: **22.02.78**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **HONDA MAKOTO
OZAWA KOHEI
HOSOYA KAZUHIRO
KURITA JIRO**

(54) **SOLVENT-RESISTANT ACRYLIC RESIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare an acrylic resin having a high heat distortion temperature and excellent solvent resistance, by copolymerizing methyl methacrylate with alkyl acrylates at a specific ratio and adjusting the intrinsic viscosity and the molecular weight distribution to specific ranges.

CONSTITUTION: An acrylic resin having an heat distortion temperature (HDT) of $\geq 70^{\circ}\text{C}$, an intrinsic viscosity $[\eta]$ of 0.028 - 0.117 l/g and the ratio of the

weight average molecular weight (Mw) to the number average molecular weight (Mn) measured by gel permeation chromatography, of 2.3 - 6, is prepared by copolymerizing methyl methacrylate with alkyl acrylates, e.g. methyl acrylate, etc., at a weight ratio e.g. of 88 - 82; 12 - 18.

EFFECT: The surface of the article molded at low mold temperature can be coated or printed without subsequent annealing, and therefore crazing or cracking can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-112987

⑬Int. Cl.²
C 08 F 220/18

識別記号 ⑭日本分類
26(3) C 162.1

庁内整理番号
6779-4 J

⑮公開 昭和54年(1979)9月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯耐溶剤性アクリル樹脂

⑰発明者 細谷和弘

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内

⑱特 願 昭53-19514

⑲出 願 昭53(1978)2月22日

同 栗田治郎

⑳発明者 本多允

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内

同

小沢公平

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内

㉑出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜一丁目2番6
号

㉒代理人 弁理士 阿形明

明 細 書

1 発明の名称 耐溶剤性アクリル樹脂

2 特許請求の範囲

(1) メタクリル酸メチルとアクリル酸アルキル
エステルの共重合体であつて、熱変形温度(HDT)
が70℃以上であり、極限粘度(η)が0.028～
0.117 dl/gの範囲でしかもゲルパーミエーシ
ョンクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量
平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比
(M_w/M_n)が2.3～6.0にある耐溶剤性の優れ
たアクリル樹脂。

(2) M_w/M_nが2.5～6.0にある1項記載のア
クリル樹脂。

(3) メタクリル酸メチル88～82重量%とア
クリル酸メチル12～18重量%からなる共重合体
であるところの1項記載のアクリル樹脂。

(4) メタクリル酸メチル90～85重量%とア
クリル酸エチル10～15重量%からなる共重

合体であるところの1項記載のアクリル樹脂。

(5) メタクリル酸メチル92～87重量%とア
クリル酸ブチル8～13重量%からなる共重合
体であるところの1項記載のアクリル樹脂。

3 発明の詳細な説明

本発明は、特定の組成からなり特定の熱変形温
度(以下HDTと略す)を有し、極限粘度及び分子
量分布を特定の範囲に調整することによつて、耐
溶剤性が改良されたアクリル樹脂に関する。

従来、アクリル樹脂は、透明性、光沢、表面硬
度、耐候性、機械的強度、耐熱変形性などの性質
が優れているため、成形材料として広く利用され
ている。

しかし、このものは、エタノール、塗料用シン
ナーなどの有機溶剤に接触する場合、例えば、ア
クリル樹脂成形品にエタノールを希釈剤とした帯
電防止剤を塗布する場合、シンナーのような有機
溶剤を用いて印刷や塗装を行う場合などにクレー
ジグやクラックが発生し、アクリル樹脂の長所

の一つである優れた外観を損なうという欠点がある。このため塗装印刷に先立つて、成形品を60～80℃で数時間アニールし、成形品に残留する歪を減少することにより塗装、印刷によるクレージングやクラックの発生を防ぐことが行われている。しかしこの方法は、工程が増し生産性が著しく低下するという欠点がある。

さらに最近では生産性が特に要求され、成形品に残留する歪が大きくなるような成形条件が採用されつつある。例えば射出成形では、従来より低い温度に調整した金型で成形し、サイクル短縮により生産性を高くすることなどが行われている。したがって、サイクル短縮のような内部歪の大きな条件で成形され、しかもアニール工程を経ずに印刷や塗装をしても成形品にクレージングやクラックの発生のないアクリル樹脂の出現が強く要望されていた。

本発明者らは、これらの要望にこたえるべく鋭意研究を重ねた結果、特定の組成で、特定のHDTを有し極限粘度及び分子量分布が特定の範囲にあ

るアクリル樹脂が非常に優れた耐溶剤性を有し、これらの要望を満足し得ることを見出し本発明をなすに至つた。なお、ここでいう耐溶剤性とは、アクリル樹脂成形品に、アルコールやシンナーなどの有機溶剤を接触させてもクラックやクレージングが発生しないことを意味する。

本発明によれば、メタクリル酸メチル（以下MMAと略す）とアクリル酸アルキルエステルとの共重合体であり、HDTが70℃以上で、極限粘度 $[\eta]$ が0.028～0.117 L/g で、しかもゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと略す）で測定した重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が2.3～2.6にある耐溶剤性に優れたアクリル樹脂が提供される。

このアクリル樹脂には、可塑剤、滑剤、離型剤、安定剤、色剤等、一般的な添加剤を一般的な添加量で加えることができる。

本発明に使用されるアクリル酸アルキルエステルはアルキル基の炭素数が1～8までのものが適当である。このようなものとしては、例えばアク

リル酸メチル、アタリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがある。特に好ましいのは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルである。これらのアクリル酸アルキルエステルは単独又は2種以上組み合わせてMMAと共重合される。

本発明のアクリル樹脂は、ASTMD-648で測定し、70℃以上のHDTを有する。HDTが70℃に満たないものは、アクリル樹脂として実用上不適當である。HDTは好ましくは70℃～80℃の範囲である。80℃を越す樹脂では金型温度が低く、内部歪が多くなるような成形条件の場合、耐溶剤性が不十分で印刷塗装時にアニールを必要とすることがある。HDTが70～80℃にあるアクリル樹脂は、例えば組成がMMAとアクリル酸メチルの

場合、MMA 88～82重量%、アクリル酸メチル 12～18重量%からなる共重合体である。MMAとアクリル酸エチルの場合は、MMA 90～85重量%、アクリル酸メチル 10～15重量%からなる共重合体でありさらにMMAとアクリル酸ブチルの場合は、MMA 92～87重量%とアクリル酸ブチル 8～13重量%よりなる共重合体である。

また本発明のアクリル樹脂の極限粘度 $[\eta]$ は0.028～0.117（ L/g ）の範囲になければならない。極限粘度 $[\eta]$ が0.028 L/g に満たない場合は、樹脂の機械的強度が低下するので実用に耐えない。また、0.117 L/g を越す場合は熔融粘度が著しく高くなり事実上成形加工が不可能となる。なお、ここでいう極限粘度は、クロロホルムを溶剤として25℃で測定されたものである。

本発明においてアクリル樹脂の耐溶剤性を向上するためには、GPCで測定した重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が2.3～6.0の範囲にあることが必要である。 M_w/M_n が2.3より低い場合、耐溶剤性は実質的に向

上しない。また、 M_w/M_n が6.0を上回る場合は機械的強度が低下するので実質的に使用できない。特に好ましいのは2.5～6.0の範囲である。

GPCによる分子量分布の測定は、一般には例えば文献「ゲルクロマトグラフィー（基礎編）」（武田、他著：講談社発行、97～122頁）に記載されている方法によつて行われる。

ここでいうアクリル樹脂の分子量分布とは、次のように測定されたものである。

カラムとして、HSG-20、50（島津製作所（株）製）2本使用し、プレッシャーケミカル社製標準ポリスチレンを用いて検量線をつくり、0.5重量部のアクリル樹脂のGPCによつて得られた溶出曲線を等分割し分割点における曲線の高さを測定し次式により重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子（ M_n ）を求める。分割点は、少なくとも10以上必要である。溶媒はテトラヒドロフラン（THF）を用い、流量1～1.5 ml/minで測定を行う。

$$M_w = \frac{Q_M \sum_i H_i M_i(P)}{Q_P \sum_i H_i}$$

$$M_n = \frac{Q_M \sum_i H_i}{Q_P \sum_i \left(\frac{H_i}{M_i(P)} \right)}$$

（ただし H_i は分割点1における溶出曲線の高さ、 $M_i(P)$ は、分割点1における標準ポリスチレンの分子量、 Q_M 、 Q_P はアクリル樹脂とスチレン樹脂のQ因子であり各々3.9と4.1である。）

一般にアクリル樹脂は各種の方法によつて製造される。例えば、MMA単独又はMMAと共重合可能な他の単量体混合物あるいはそれらの部分重合物に、重合開始剤、連鎖移動剤及び必要に応じて滑剤、離型剤、可塑剤、安定剤等を溶解し、50～120℃の温度範囲で公知の懸濁重合法又は塊状重合法によつて製造される。極限粘度（ η ）の調整は、重合開始剤及び連鎖移動剤の添加量の増減によつて行われる。公知の重合開始剤としては、ベンゾ

イルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、ラウロイルパーオキシドなどのラジカル開始剤が用いられる。連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン、チオフエノール、チオグリコール酸又はチオグリコール酸アルキルエステルなどが用いられる。

本発明のアクリル樹脂は、懸濁重合において、重合開始後重合が完結する前に、懸濁液中に連鎖移動剤を添加する方法などにより製造される。このような方法により、通常のアクリル樹脂の分子量分布（ M_w/M_n ）1.9～2.2が本発明の樹脂のよりに2.3～6.0に拡大されるのである。

本発明の上記のアクリル樹脂であれば、耐溶剤性が優れているため、通常の射出成形条件において得られた成形品はもとより、シリンダー温度、金型温度などを低くして生産性の高い、成形条件で得られた成形品でもアニール工程を経ずに塗装や印刷が可能で、クレージングやクラックの発生を防止できるのである。それ故、従来採用していたアニール工程が省略可能でしかも生産性の高い

成形条件を採用できる。このように本発明は工業的にきわめて有用である。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

第1表に示した組成のメタクリル酸メチルとアクリル酸メチルからなる単量体混合物100重量部、ラウロイルパーオキシド0.3重量部、n-ドデシルメルカプタン0.24重量部からなる単量体溶液4000gを水250重量部、ポリメタクリル酸カリウム1重量部からなる懸濁相6000gに懸濁させ、重合温度80℃で重合を開始し、重合開始後70分にn-ドデシルメルカプタン0.25重量部添加した。さらに反応を続け重合を完結させペース状の樹脂を得た。得られた樹脂は洗浄、濾過し、乾燥した。得られた樹脂を射出成形機（住友重機（株）製ネオマツト47/28）を用いて成形し、透明な平板状の射出成形品（3mm×20mm×130mm）を得た。成形条件は、シリンダー温度230℃、射出圧600kg/cm²、金型温度は3水準（30℃、40℃、50℃）である。得られた成形品を20℃湿度

60%で24時間調整したのち、25℃のエタノール又はキシレン溶液中に1分間浸せきして、クラックの発生状況を観察した。得られた樹脂の極限粘度及びGPC（島津製作所（株）製LC-1）で測定した分子量分布（ M_w/M_n ）を第1表に示す。

また、得られた樹脂を射出成形機（住友重機（株）製ネオマツト47/28）を用い、シリンダー温度230℃射出圧700Kg/cm²、金型温度50℃の条件で試片（6mm×12.5mm×125mm）を成形し、20℃湿度60%で24時間状態調整後、ASTMD648に従って熱変形温度を測定した。この結果を第1表に示す。

第 1 表

No	組 成（重量％）		極 限 粘 度 （ dL/g ）	M_w/M_n	熱変形 温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	溶 剤 浸 せ き に よ る ク ラ ッ ク 発 生					
	MMA	メチルアクリレート				金型 30 $^{\circ}\text{C}$		金型 40 $^{\circ}\text{C}$		金型 50 $^{\circ}\text{C}$	
						キシレン	エタノール	キシレン	エタノール	キシレン	エタノール
1	94	6	0.050	2.5	86	クラック 多 数	クラック 多 数	小さい クラック	小さい クラック	なし	なし
2	89	11	0.050	2.5	81	小さい クラック	小さい クラック	ごく小さい クラック	ごく小さい クラック	なし	なし
3	88	12	0.050	2.5	80	なし	なし	なし	なし	なし	なし
4	87	13	0.050	2.5	79	なし	なし	なし	なし	なし	なし
5	85	15	0.050	2.5	74	なし	なし	なし	なし	なし	なし
6	84	16	0.050	2.5	73	なし	なし	なし	なし	なし	なし
7	82	18	0.050	2.5	70	なし	なし	なし	なし	なし	なし
比較 例	80	20	0.050	2.5	68	なし	なし	なし	なし	なし	なし

実施例 2

メタクリル酸メチル 86 部とアクリル酸メチル 14 部よりなる単量体混合物 100 重量部、アゾビスイソブチロニトリル 0.1 重量部及び第 2 表に示した n -ドデシルメルカプタンの重量部よりなる単量体溶液 4000g を水 150 重量部、ポリメタフリル酸カリウム 0.6 重量部からなる懸濁相 6000 g に懸濁させ、重合温度 75°C で重合を開始し、重合開始後第 2 表に示した時間に第 2 表に示した重量部の n -ドデシルメルカプタンを添加した。さらに反応を続け重合を完結させビーズ状の樹脂を得た。得られた樹脂は洗浄、濾過し乾燥した。得られた樹脂について、極限粘度、 M_w/M_n 及び成形品を溶剤に浸せきした時のクラックの発生状況を観測し、第 2 表に示した。なお、熱変形温度はいずれも 76°C であった。

比較例として n -ドデシルメルカプタンの追加のない M_w/M_n の小さい例も第 2 表に示した。

第 2 表

No	n-ドデシルメルカプタン			極 限 粘 度 (η_{sp})	M_w/M_n	溶 剤 浸 せ き に よ る ク ラ ッ ク 発 生					
	添 加 量 (部)		追添時 期 (分)			金 型 3 0 ℃		金 型 4 0 ℃		金 型 5 0 ℃	
	初 期	追 添 時				キシレン	エタノール	キシレン	エタノール	キシレン	エタノール
1	0.14	0.27	40	0.060	2.3	ごく小さな クラック	ごく小さな クラック	ごく小さな クラック	ごく小さな クラック	なし	なし
2	0.19	0.20	70	0.060	2.5	なし	なし	なし	なし	なし	なし
3	0.15	0.50	40	0.050	2.8	なし	なし	なし	なし	なし	なし
4	0.20	0.50	70	0.055	3.5	なし	なし	なし	なし	なし	なし
5	0.10	0.60	70	0.070	4.1	なし	なし	なし	なし	なし	なし
6	0.11	0.90	70	0.080	5.0	なし	なし	なし	なし	なし	なし
比較 例	0.35	—	—	0.050	2.0	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数
	0.24	—	—	0.070	2.0	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数	クラック 多数

実施例3

メタクリル酸メチルとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル又はアクリル酸ブチルからなる第3表に示した単量体混合物を実施例1と同様に重合し得られた樹脂の、極限粘度、 M_w/M_n 、熱変形温度及び成形品を溶剤に浸せきしたときのクラックの発生状況を観測した。極限粘度はいずれの樹脂も0.050 dl/gであり M_w/M_n はいずれも2.5であった。熱変形温度とクラックの発生状況を第3表に示す。

第 3 表

No	単 量 体 組 成 (重量%)				熱変形 温 度 (℃)	溶 剤 浸 せ き に よ る ク ラ ッ ク 発 生					
	MMA	メチルアクリレート	エチルアクリレート	ブチルアクリレート		金型 30℃		金型 40℃		金型 50℃	
						キシレン	エタノール	キシレン	エタノール	キシレン	エタノール
1	88	-	12	-	77	なし	なし	なし	なし	なし	なし
2	85	-	15	-	72	なし	なし	なし	なし	なし	なし
3	91	-	-	9	78	なし	なし	なし	なし	なし	なし
4	87	-	-	13	70	なし	なし	なし	なし	なし	なし
5	90	5	-	5	80	なし	なし	なし	なし	なし	なし
6	87	10	-	3	73	なし	なし	なし	なし	なし	なし